# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

06-295736

(43) Date of publication of application: 21.10.1994

(51)Int.CI.

H01M 8/06

(21)Application number : 05-084605

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

12.04.1993

(72)Inventor: KARASAWA HIDETOSHI

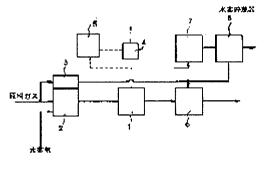
SUZUKI YUTAKA

## (54) FUEL CELL DEVICE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly reliable fuel cell by recycling carbon dioxide after it is converted into fuel, reducing an environmental release quantity of the carbon dioxide, and simplifying a control system at the same time.

CONSTITUTION: Raw material gas is burnt by a combustion part 3, and a reformer 2 is heated, and hydrogen is created from the raw material gas and steam by the reformer 2, and carbon dioxide generated by the combustion part 3 or the reformer 2 is converted into fuel such as methanol or methane by a catalyst tank 6 by using a part of the hydrogen. This fuel is recycled as a raw material of the combustion part 3. Hydrogen is also created by an electrolysis tank 7 by using output electric power of a PAFC(phosphoric acid type fuel cell) 1, and is supplied to the catalyst tank 6. Rated operation is continued,



and when a demand for electric power is low, hydrogen is created by the electrolysis tank 7 by using excessive electric power, and is stored in a hydrogen storage unit 8, and when the demand for electric power is increased, this is used.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

|  |   |  | • |
|--|---|--|---|
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  | , |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |
|  |   |  |   |

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] this invention relates to a fuel cell, especially a phosphoric acid type fuel cell (it abbreviates to PAFC hereafter), changes and uses the carbon dioxide generated in the fuel reforming \*\*\*\* for fuel, such as methanol, and relates to PAFC which reduced the carbodioxide burst size. [0002]

[Description of the Prior Art] Like a publication in Vol.44 of a "chemistry and industrial" magazine, No.10, P41 (1991), and Tsuneo Nakanishi work "the present condition of the fuel cell of efficient clean power generation, and the future", PAFC attracts attention also as the facility replaced with a thermal power station, and a distributed power supply. Moreover, lowpollution nature is one of the big feature of the, for example, a 2 to 3 figure low value is acquired from the NOx concentration of the power plant by the heat engine of the 10 ppm or less and the former. [ amount / of NOx / of generation ] Moreover, since the desulfurizing plant for protecting a reforming catalyst is equipped, there are also very few yields of SOx. Moreover, since the generating efficiency of PAFC is high, compared with others and the power plant, its yield of a carbon dioxide has also decreased relatively.

[0003] In PAFC, the hydrogen supplied to the negative electrode emitted the electron, became a hydrogen ion, it moved in the inside of an electrolyte, and the reaction which changes with the oxygen by which this arrives at a positive electrode and is supplied to a positive electrode to water is used. The abovenentioned electron which carries out hydrogen desorption flows to an external circuit, and electrical energy is generated. Moreover, supplying hydrogen gas directly in fact generates hydrogen with eye a difficult hatchet and a reforming vessel from material gas (natural gas which makes methane a principal component), or methanol, and air is used in many cases instead of oxygen.

[0004] Drawing 4 is the block diagram showing the composition of the abovementioned conventional PAFC. Material gas and a steam are supplied to the reforming machine 2 through a flow control valve, it heats before and after 800 degrees C, and these are decomposed into hydrogen, a carbon dioxide, a carbon monoxide, etc. A carbon monoxide is changed into a carbon dioxide by the abridged transformer by drawing in order to have a bad influence on the catalyst of a fuel cell. This hydrogen, a steam, and a carbon dioxide and air are sent to PAFC1 through each piping, and generate direct current voltage. An inverter 4 changes this direct current voltage into an alternating current, and a control unit 5 controls the amount of supply of an inverter 4 and each gas etc. based on the power amount required from the outside.

[0005] Moreover, in order to heat the abovementioned reforming machine 2 at 800 degrees C, 20% of the abbreviation for the hydrogen which the reforming machine 2 generated is sent to the combustion section 3 of a reforming machine, and it mixes [ air and ], burns, and is made to exhaust outside. Therefore, a hydrogen utilization factor is about about 80% on an average. Moreover, in order that there may be no hydrogen at the time of the start of PAFC1, material gas is burned with the reforming vessel 2. Moreover, since PAFC1 generates heat with power generation and heats the phosphoric acid which is an electrolyte, it is cooled by the temperature of about 200 degrees C with water or air. Moreover, since the exhaust gas of the reforming machine combustion section 3 becomes the elevated temperature of about about 500 degrees C, the cogeneration system which provides an air conditioning and hot-water supply with a heat exchanger by making this into a heat source is constituted.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The carbondioxide incidence rate per amount of power generation

|   |   |  | _ |
|---|---|--|---|
|   | • |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
| • |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
| ¢ |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |
|   |   |  |   |

of PAFC in the case of using the abovementioned town gas as fuel is about 0.26Nm3/kWh, and there is less this than 0.37Nm3/kWh of the gas engine which uses town gas as fuel, and 0.49Nm3/kWh of a gas turbine formula power plant. In addition, it is the thing of the volume (m3) of 1 normal gas in 0 degree C and one atmospheric pressure in Nm3. However, to reduce the burst size of the aboventioned carbon dioxide as much as possible from viewpoints, such as environmental preservation and consumption reduction of a fossil fuel, as everyone knows is desired strongly. The purpose of this invention converts into fuel the carbon dioxide generated from PAFC, and is to offer the fuel cell which reduced the burst size of a carbon dioxide. [0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the abovementioned purpose, the combustion section of the above-mentioned reforming machine is heated by material gas, and fuel is generated using the abovementioned combustion section, 2 carbon monoxide which a reforming machine discharges, and the surplus hydrogen which the above-mentioned phosphoric acid type fuel cell discharges. Moreover, the cell which generates hydrogen from water using the power which the abovementioned phosphoric acid type fuel cell generates is formed, and the hydrogen which the abovementioned cell generated is supplied to the abovementioned fuel generation means. Furthermore, the storage means of the hydrogen which the abovenentioned cell generates is established, and the hydrogen of the abovementioned hydrogen storage means is supplied to the above mentioned fuel generation means. Moreover, the abovementioned fuel generation means generates methane, methanol, etc.

[8000]

[Function] By combustion of the material gas of the combustion section of the abovenentioned reforming machine, the combustion section discharges 2 carbon monoxide. 2 carbon monoxide which the abovementioned combustion section and a reforming machine discharge is converted into fuel, such as methane and methanol, by the surplus hydrogen of a phosphoric acid type fuel cell. Moreover, the above entioned cell separates water with the power which a phosphoric acid type fuel cell generates, and generates hydrogen. The above-mentioned fuel generation means generates fuel from the hydrogen and the combustion section which a cell generates, and 2 carbon monoxide of a reforming machine. Furthermore, the storage means of the above mentioned hydrogen stores the hydrogen which a cell generates, and supplies this to a fuel generation means. [0009]

[Example]

[Example 1] One example which established a means to change a carbon dioxide into fuel using the surplus hydrogen of a fuel cell is explained usingdrawing 1. Drawing 1 is the block diagram of the PAFC example by this invention. Material gas (for example, town gas which makes methane a principal component), and a steam are sent to the reforming machine 2 through a valve and piping, and are heated by 800 degrees C of abbreviation. Consequently, material gas is decomposed into the hydrogen and the carbon dioxide of the composition ratio 4:1 by the reaction shown formula (1) 2. This amount of carbon dioxides is the same as the amount of methane.

[0010]

CH4 + 2H2 O > CO2 + 4H2 (1)

In addition, since the catalyst of a fuel cell deteriorates by the carbon monoxide simultaneously generated at this time, indrawing 1, this is changed into a carbon dioxide by the abridged transformer. The above entioned hydrogen, a carbon dioxide, and air are sent to PAFC1 through each Blois and piping, and generate a direct current power. An inverter 4 changes this direct current into an alternating current, and supplies it outside. [0011] When the amount of hydrogen which the reforming machine 2 outputs with equipment conventionally is set to 1, 80% of the abovementioned hydrogen is consumed by PAFC, and it is \*\*\*\*\*\* to the combustion section 3 of the reforming machine 2 about 20%. Moreover, the carbon dioxide had generated the amount of hydrogen which the above-mentioned reforming machine 2 outputs about 25%. this invention -the account of a top -- material gas is instead used and a reforming machine is heated Since material gas is used instead of the 20 above-mentioned% of hydrogen sent to the combustion section 3, the reforming machine 2 outputs a carbon dioxide. Since the amount is 7% of the amount of hydrogen which the reforming machine 2 outputs, the whole quantity of a carbon dioxide increases to 32% from 25% of equipment conventionally [ abovenentioned ]. [0012] However, in this invention, since it is made to react like a formula (2) by the surplus hydrogen to which PAFC1 outputs the 32 abovementioned% of carbon dioxide by the catalyst tub 6 and converts into methane or methanol, a final carbon-dioxide burst size can be held down to about 25% of the amount of hydrogen which

|   |  |   |   | * |
|---|--|---|---|---|
|   |  |   |   | -                                       |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   | ż |   |
|   |  | · |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
| , |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |
|   |  |   |   |   |

the reforming machine 2 outputs. That is, in spite of having burned material gas in the combustion section 3, the conventionally same carbon-dioxide burst size as equipment is maintainable.

CO2+4H2>CH4+2H2OCO2+3H2CH3OH+H2O(2)

[0013] In addition, in the case of a methanation, a magnetite, a rhodium, manganese, etc. are used for a catalyst, and, in methanol generation, it uses copper, zinc, an alumina, etc. Moreover, in the case of a methanation, in 4 times of a carbon dioxide, and methanol generation, the amount of hydrogen which the fuel conversion of the above-mentioned carbon dioxide takes is 3 times the carbon dioxide. Therefore, hydrogen consumption has little direction in methanol generation.

[0014] Moreover, by this invention, although material gas needed to be sent to the reforming machine 2, hydrogen needed to be sent to the combustion section 3 and the both sides needed to be conventionally controlled by equipment equipment according to the external load, since the both sides of the reforming machine 2 and the combustion section 3 are controllable only by the amount of material gas feeding, a control system can be simplified. Furthermore, as shown in the formula (2), the CH3OH component which the catalyst tub 6 generates can be used for the fuel of the combustion section 3, and since hydrogen remains when especially an external load is low and a carbon dioxide is convertible into CH3OH using this, the burst size of a carbon dioxide can be reduced further. If it summarizes, the load responsibility of PAFC can be improved without falling overall efficiency by this invention, a system can be simultaneously formed into high reliance, and the burst size of a carbon dioxide can be reduced further.

[0015] [Example 2] Drawing 2 is the block diagram of other examples by this invention. In this example, a cell 7 is added to drawing 1, hydrogen is generated, the hydrogen amount of supply to a catalyst bed 6 is increased by this hydrogen, and the burst size of the abovementioned carbon dioxide is reduced further. Indrawing 2, the reforming machine 2, a combustor 3, PAFC1, and catalyst bed 6 grade operate likeawing 1. Moreover, a control unit 5 controls the flow rate and others of material gas and air.

[0016] PAFC1 supplies a direct current power to a cell 7, electrolyzes water like a formula (3), and generates

2H2O+2e > 2OH+H22OH> H2O+(1/2) O2+2e (3)

Usually, voltage required for this electrolysis is about (theoretically 1.23 V) 1.8V, and if the temperature of the water to disassemble increases, it will become low.

[0017] For example, water temperature = in 120 degrees C and current density = 0.4 mA/cm2, since it is about 1.6V, about 1.8 V obtained by carrying out 3 cell series connection of the single cell of PAFC of about 0.6 V is impressed. The consumption of the material gas (methane) to 100kW of electrical output is about 26Nm3/h, among these about 6Nm3/h is used for heating of the heating unit 3 of a reforming machine, the remaining about 20Nm3/h goes into the reforming machine 2, and the hydrogen of about 80Nm3/h is generated. 80% of this hydrogen is consumed by PAFC1, and the 20 remaining% (about 16Nm3/h) becomes surplus hydrogen. Moreover, about 26Nm3/h generating of a carbon dioxide is done on the whole.

[0018] Since 1Nm per 4kW of outputs of hydrogen of 3 is generated, if an amount pigeon is carried out, to 100kW of outputs, 25Nm3/h generating of a cell 7 will be done. Therefore, the hydrogen of about 41Nm3/h and the carbon dioxide of about 26Nm3/h which are the sum of the abovenentioned 16Nm3/h and 25Nm3/h are supplied to the catalyst tub 6, the methanol of about 13Nm3/h is generated according to a formula (2), and the carbon dioxide which is about 13Nm3/h is emitted to environment.

[0019] The methanol conversion ratio of this carbon dioxide can improve further with the increase in water temperature, or other meanses. By forming a cell 7 as mentioned above, the consumption of material gas (methane) can be reduced by being able to convert into methanol about 50% of the carbon dioxide generated in a fuel cell, and reusing this methanol.

[0020] [Example 3] Drawing 3 is the block diagram of other examples by this invention. Once it stores the hydrogen which the cell 7 indrawing 2 generates in the hydrogen reservoir 8, it is made to supply the catalyst tub 6 in drawing 3. Consequently, when power requirements fall like night, the hydrogen which a cell 7 generates can be stored in the hydrogen reservoir 8, a carbon-dioxide burst size can be further reduced at the high stage of power requirements using this, and the consumption of material gas (methane) can be reduced simultaneously.

[0021] Moreover, when power requirements fall, rated operation is performed, hydrogen is manufactured and stored using dump power and power requirements increase since the highest efficiency was acquired at the time of rated operation, it can have a fuel cell. Since rated operation is continuable if it does in this way, a control

|   |  |  | · |
|---|--|--|---|
|   |  |  | - |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
| • |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |
|   |  |  |   |

system can be simplified, and the reliability can be improved. In addition, it is made to carry out the temperature control of adsorption of hydrogen, the desorption, etc. to the hydrogen reservoir 8 using the cooling system of a fuel cell etc. using a hydrogen storing metal alloy etc. A control unit 5 controls the power supplied to a cell 7 according to an external load.

[0022]

[Effect of the Invention] The fuel cell which decreased the burst size to the environment of a carbon dioxide by this invention can be offered. Furthermore, since a carbon dioxide is changed into fuel and recycled, the efficiency of a fuel cell can be raised. Moreover, since it changes to the fuel which generated the fuel of the combustion section of a reforming machine by conversion of the abovementioned carbon dioxide from conventional hydrogen gas, a system control system can be simplified and the reliability can be raised. Moreover, since it has when hydrogen when power requirements fall is stored and power requirements increase, rated operation can be continued, a control system can be simplified by this, and reliability can be improved.

[Translation done.]

|  |  | • |
|--|--|---|
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |
|  |  |   |

# **EUROPEAN PAINT OFFICE**

# **Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER

06295736

**PUBLICATION DATE** 

21-10-94

APPLICATION DATE

12-04-93

APPLICATION NUMBER

05084605

APPLICANT: HITACHI LTD;

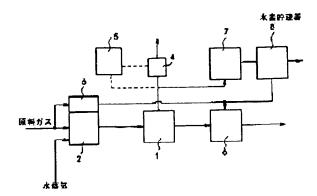
INVENTOR: SUZUKI YUTAKA;

INT.CL.

H01M 8/06

TITLE

: FUEL CELL DEVICE

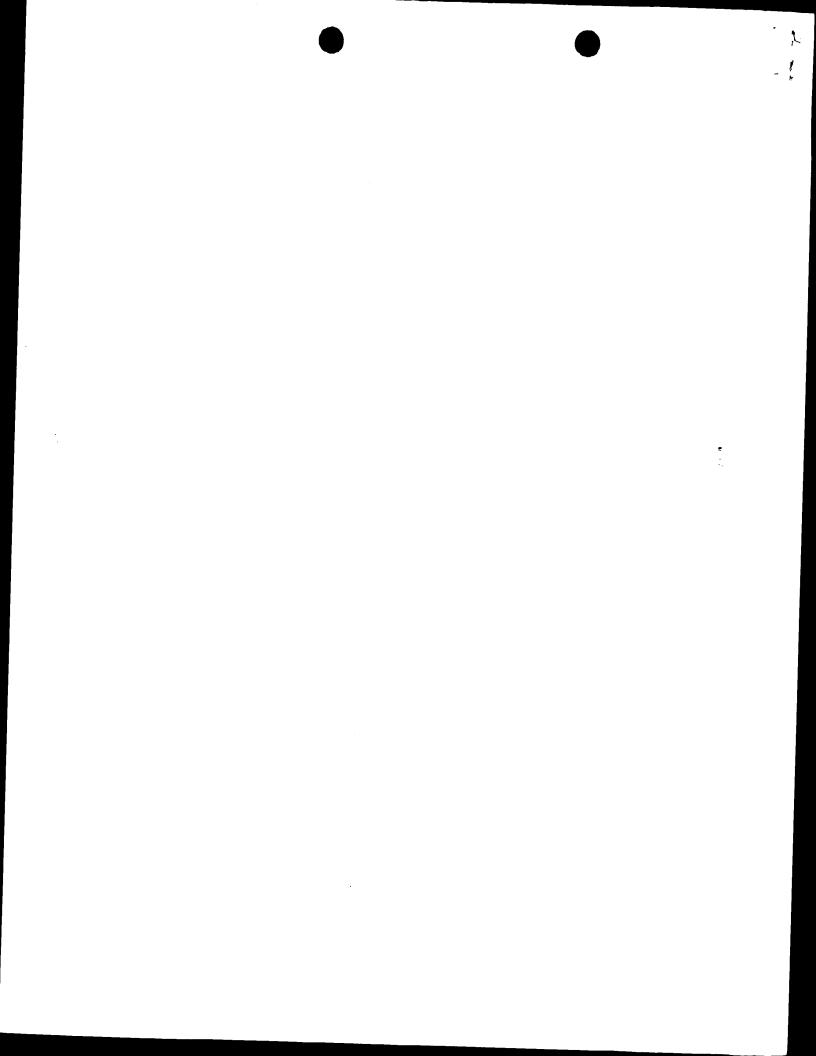


ABSTRACT :

PURPOSE: To provide a highly reliable fuel cell by recycling carbon dioxide after it is converted into fuel, reducing an environmental release quantity of the carbon dioxide, and simplifying a control system at the same time.

CONSTITUTION: Raw material gas is burnt by a combustion part 3, and a reformer 2 is heated, and hydrogen is created from the raw material gas and steam by the reformer 2, and carbon dioxide generated by the combustion part 3 or the reformer 2 is converted into fuel such as methanol or methane by a catalyst tank 6 by using a part of the hydrogen. This fuel is recycled as a raw material of the combustion part 3. Hydrogen is also created by an electrolysis tank 7 by using output electric power of a PAFC(phosphoric acid type fuel cell) 1, and is supplied to the catalyst tank 6. Rated operation is continued, and when a demand for electric power is low, hydrogen is created by the electrolysis tank 7 by using excessive electric power, and is stored in a hydrogen storage unit 8, and when the demand for electric power is increased, this is used.

COPYRIGHT: (C) JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-295736

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

| <b>基础有效</b> |    |        |      |      |               |
|-------------|----|--------|------|------|---------------|
| 技術表示箇所      | FI | 庁内整理番号 | 識別記号 |      | (51) Int.Cl.3 |
|             |    |        | R    | 8/06 | H01M          |
|             |    |        | S    |      |               |
|             |    |        |      |      |               |
|             |    |        |      |      |               |

# 審査請求 未請求 請求項の数4 〇L (全 5 頁)

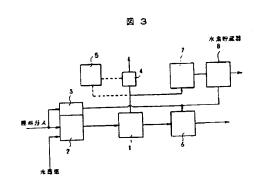
|          |                 | 審査請求  | 未請求 請求項の数4 〇七 (至 5 点)   |  |  |  |
|----------|-----------------|---|---|--|--|--|
| (21)出願番号 | 特顧平5-84605      | (71)出願人   | .000005108<br>株式会社日立製作所   |  |  |  |
| (22)出願日  | 平成5年(1993)4月12日 | 東京都千代田区神田駿河台四丁月 6 番地<br>(72)発明者 唐沢 英年<br>茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号<br>式会社日立製作所エネルギー研究所内 |   |  |  |  |
|          |                 | (72)発明者<br>(74)代理人  | <ul><li>鈴木 豊</li><li>茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所エネルギー研究所内</li><li>弁理上 高橋 明夫 (外1名)</li></ul> |  |  |  |
|          |                 | (M/ Nex/  | ### = 111111  |  |  |  |

# (54)【発明の名称】 燃料電池装置

### (57)【要約】

【目的】 二酸化炭素を燃料に転換してリサイクルし、 二酸化炭素の環境放出量を低減し、同時に制御系を簡略 化して信頼性を高めた燃料電池を提供する。

【構成】 原料ガスを燃焼部3にて燃焼して改質器2を加熱し、改質器2にて原料ガスと水蒸気より水素を生成し、燃焼部3や改質器2が発生する二酸化炭素を上記水素の一部を用いて触媒槽6によりメタノールやメタン等の燃料に転換する。この燃料を燃焼部3の原料としてリサイクルする。また、PAFC1の出力電力を用いて電解槽7により水素を生成して触媒槽6に供給する。また、定格運転を継続して電力需要の低いときには余剰電力を用いて電解槽7により水素を生成して水素貯蔵器8に蓄え、電力需要が高まったときにこれを使用する。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質器により原料ガスから生成した水素 を用いて発電する燐酸型燃料電池を備えた燃料電池装置 において、原料ガスにより前記改賞器を加熱する燃焼部 を備え、前記燃焼部と改質器が排出する2酸化炭素と前 記燐酸型燃料電池が排出する余剰水素を反応させて燃料 を生成する平段を備えたことを特徴とする燃料電池装

【請求項2】 改質器により原料ガスから生成した水素 において、原料ガスにより前記改質器を加熱する燃焼部 と、前記燐酸型燃料電池が発生する電力を用いて水より 水素を発生する電解槽を設け、前記電解槽が発生した水 秦と前記燃焼部と改質器が排出する2酸化炭素を用いて 燃料を生成する手段とを備えたことを特徴とする燃料電 池装置。

【請求項3】 請求項2において、前記電解槽が発生す る水素の貯蔵手段を設け、前記水素貯蔵手段の水素を前 記燃料生成手段に供給するようにしたことを特徴とする 燃料電池装置。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかにおいて、 前記燃料生成手段はメタン、またはメタノールを生成す るものであることを特徴とする燃料電池装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池、とくに燐酸型 燃料電池(以下、PAFCと略す)に係り、その燃料改 質器部で発生する二酸化炭素をメタノール等の燃料に変 換して利用し、二酸化炭素放出量を低減したPAFCに 関する。

[0002]

【従来の技術】"化学と工業"誌のVol、44、N O. 10, P41 (1991)、仲西恒雄普「高効率ク リーン発電の燃料電池の現状と将来」に記載のように、 PAFCは火力発電に替る設備として、また、分散型電 源としても注目されている。また、低公害性がその大き な特徴の一つであり、例えばNOxの生成量は I 0 p p m以下と従来の熱機関による発電装置のNOx 濃度より 2-3桁低い値が得られる。また、改質触媒を保護する ための脱硫装置を装備しているためSOxの発生量も極 40 めて少ない。また、PAFCは発電効率が高いため他の 発電装置に比べ二酸化炭素の発生量も相対的に少なくな っている。

【0003】 PAFCでは、負極に供給した水素が電子 を放出して水条イオンとなって電解質中を移動し、これ が正極に到達して正極に供給される酸素により水に変化 する反応を利用している。上記水素放出する電子が外部 回路に流れて電気エネルギーを発生する。また、実際に は水素ガスを直接供給することが困難なため、改質器に

ノールより水楽を生成し、また、酸楽の代わりに空気を 用いる場合が多い。

【0004】図4は上記従来のPAFCの構成を示すブ ロック図である。改質器2には流量調整弁を介して原料 ガスと水蒸気を供給して800℃前後に加熱し、これら を水素、二酸化炭素、一酸化炭素等に分解する。一酸化 炭素は燃料電池の触媒に悪影響を及ぼすため図4では省 略した変成器により二酸化炭素に変えられる。この水 **※、水蒸気、二酸化炭素と空気はそれぞれの配管を介し** を用いて発電する燐酸型燃料電池を備えた燃料電池装置 10 てPAFC1に送られ直流電圧を発生する。インバータ 4はこの直流電圧を交流に変換し、制御装置5は外部か らの電力要求量に基づいてインバータ4と各ガスの供給 量等を制御する。

【0005】また、上記改質器2を800℃に加熱する ため、改質器2が生成した水素の略20%を改質器の燃 焼部3に送って空気と混合、燃焼し、外部に排気するよ うにしている。したがって、水素利用率は平均で約80 %程度である。また、PAFCIのスタート時には水素 が無いため、改質器?で原料ガスを燃焼する。また、P AFC1は発電にともなって熱を発生し、電解質である 燐酸を加熱するので、水または空気により200℃程度 の温度に冷却される。また、改質器燃焼部3の排ガスは 約500℃程度の高温になるので、これを熱源として熱 交換器により冷暖房や給湯をまかなうコージェネレーシ ョンシステムを構成したりしている。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】上記都市ガスを燃料と する場合のPAFCの発電量当りの二酸化炭素発生率は 約0.26Nm<sup>®</sup>/kWhであり、これは都市ガスを燃 30 料とするガスエンジンの 0.3 7 Nm / kWhや、ガ スタービン式発電装置の 0. 19Nm®/kWhよりも 少ない。なお、Nm¹とは0℃、1気圧における1ノル マル気体の体積( ${\bf m}^3$ )のことである。しかし、周知の ように環境保全や化石燃料の消費節減等の観点から上記 二酸化炭素の放出量を可及的に低減することが強く望ま れている。本発明の目的は、PAFCから発生する二酸 化炭素を燃料に転換し、二酸化炭素の放出量を低減した 燃料電池を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】上紀の目的を達成するた めに、上記改質器の燃焼部を原料ガスにより加熱し、上 記燃焼部と改質器が排出する2酸化炭素と上記燐酸型燃 料電池が排出する余剰水素を用いて燃料を生成するよう にする。また、上記燐酸型燃料電池が発生する電力を用 いて水より水素を発生する電解槽を設け、上記電解槽が 発生した水素を上記燃料生成手段に供給するようにす る。さらに、上記電解槽が発生する水素の貯蔵手段を設 け、上記水素貯蔵手段の水素を上記燃料生成手段に供給 するようにする。また、上記燃料生成手段はメタン、メ より原料ガス (メタンを主成分とする天然ガス) やメタ 50 タノ・ル等を生成するようにする。

[0008]

【作用】上記改質器の燃焼部の原料ガスの燃焼により、 燃焼部は2酸化炭素を排出する。上記燃焼部と改質器が 排出する2酸化炭素は燐酸型燃料電池の余剰水素により メタン、メタノール等の燃料に転換される。また、上記 電解槽は燐酸型燃料電池が発生する電力により水を分離 して水素を発生する。 L記燃料生成手段は電解槽が発生 する水素と燃焼部と改質器の2酸化炭素とより燃料を生 成する。さらに、上記水素の貯蔵手段は電解槽が発生す る水素を貯蔵し、これを燃料生成手段に供給する。

[00009]

#### 【実施例】

〔実施例 1〕燃料電池の余剰水素を用いて二酸化炭素 を燃料に変換する手段を設けた一実施例を図1を用いて 説明する。図1は本発明によるPAFC実施例のブロッ ク図である。原料ガス(例えばメタンを主成分とする都 市ガス)と水蒸気は弁、配管を介して改質器2に送られ 略800℃に加熱される。この結果、原料ガスは式

(1) ニ示す反応により組成比4:1の水素と二酸化炭 素に分解される。この二酸化炭素量はメタンの量と同じ 20 20 である。

[0010]

CH+2H:O →CO:+4H-

なお、このとき同時に発生する一酸化炭素により燃料電 池の触媒が劣化するので、図1では省略した変成器によ りこれを二酸化炭素に変換する。上記水素と二酸化炭素 と空気はそれぞれのプロア、配管を通ってPAFC1に 送られ直流電力を発生する。インパータ4はこの直流を **交流に変換して外部に供給する。** 

【0011】従来装置では改質器2が出力する水素量を 30 る。 1とすると、PAFCで上記水素の80%を消費し、2 、 0%を改質器2の燃焼部3に送ていた。また、二酸化炭 素は上記改質器2が出力する水素量の25%程度発生し ていた。本発明では上記その替わりに原料ガスを用いて 改質器を加熱する。燃焼部3に送る上記20%の水素の 替わりに原料ガスを用いるので改質器2は二酸化炭素を 出力する。その量は改質器2が出力する水素量の7%な。,, ので、二酸化炭素の全量は上記従来装置の25%から3 2%に増加する。

2%の二酸化炭素をPAFC1が出力する余剰水素によ り式(2)のように反応させて、メタンやメタノールに ' 転換するので、最終的な二酸化炭素放出量を改質器2が 出力する水素量の25%程度に抑えることができる。す なわち、燃焼部3にて原料ガスを燃焼させたにも拘らず 従来装置と同様な二酸化炭素放出量を維持することがで きるのである。

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ 

(2)  $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3 OH + H_2 O$ 

ロジウム、マンガン等を触媒に用い、メタノール生成の 場合には銅、亜鉛、アルミナ等を用いる。また、上記二 酸化炭素の燃料転換に要する水素量は、メタン生成の場 合は二酸化炭素の4倍、メタノール生成の場合は二酸化 炭素の3倍である。よって、メタノール生成の場合の方 が水素消費量は少ない。

【0014】また、従来装置装置では改質器2には原料 ガスを送り燃焼部3には水素を送ってその双方を外部負 荷に応じて制御する必要があったが、本発明では改質器 10 2と燃焼部3の双方を原料ガス送入量のみにより制御で きるので、制御システムを簡略化することができる。さ らに、式(2)に示したように触媒構6が生成するCH 3〇日成分を燃焼部3の燃料に利用でき、とくに外部負 荷が低い場合には水素が余るのでこれを利用して二酸化 炭素をCH<sub>3</sub>OHに転換できるので二酸化炭素の放出量 をさらに低減することができる。要約すると、本発明に より総合効率を低下することなくPAFCの負荷応答性 を改善し、同時にシステムを高信頼化し、さらに二酸化 炭素の放出量を低減することができるのである。

【0015】〔実施例 2〕図2は本発明による他の実 施例のブロック図である。本実施例では図1に電解槽7 を追加して水素を生成し、この水素により触媒層6に対 する水素供給量を増加して上記二酸化炭素の放出量をさ らに低減するようにする。図2では、改質器2、燃焼器 3、PAFC1、触媒層6等は図1と同様に動作する。 また、制御装置5は原料ガスと空気の流量その他を制御 する。

【0016】PAFC1は直流電力を電解槽7に供給 し、式(3)のように水を電気分解して水素を発生す

 $2 H_2 O + 2 e \rightarrow 2 O H + H_2$ 

 $2OH\rightarrow H_{2}O+(1/2)O_{2}+2e$ この電気分解に必要な電圧は通常、1、8V程度(理論

的には1.23V)であり、分解する水の温度が高まる と低くなる。

【0017】例えば水温=120℃、電流密度=0.4 mA/cm<sup>®</sup>では約1: 6 Vなので、約0. 6 VのPA FCの単セルを3セル直列接続して得られる約1.8V を印加する。電気的出力100kWに対する原料ガス  $[0\ 0\ 1\ 2]$  しかし、本発明では触媒槽 6 により上記 3 =40 =(メタン)の消費量は約 $2\ 6\ \mathrm{Nm}^3$ =/+  $\hbar$  であり、このうち 約6 Nm<sup>3</sup>/hが改質器の加熱部3の加熱に用いられ、 残りの約20 Nm<sup>1</sup>/hが改質器2に入って約80 Nm<sup>2</sup> /hの水素が生成される。この水素の80%がPAFC 1で消費され、残りの20%(約16Nm<sup>3</sup>/h)が余 剰水素となる。また、一酸化炭素は全体で約26 N m3 /h発生される。

【0 0 1 8】電解槽7は出力4 kW当り1 Nm3の水素 を発生するので量はとすると、出力100kWに対して は25Nm³/h発生する。したがって、触媒槽6には 【0 0 1 3】なお、メタン生成の場合はマグネタイトや 50 上記 1 6 Nm / / h と 2 5 Nm / / h の和である約4 1 N

. : '

 $m^3$  / h の水素と約2 6  $Nm^3$  / h の二酸化炭素が供給され、式(2)にしたがって約1 3  $Nm^3$  / h のメタノールが生成され、約1 3  $Nm^4$  / h の二酸化炭素が環境に放出される。

【0019】この二酸化炭素のメタノール転換率は水温の増加やその他の手段でさらに向上することができる。 上記のように電解槽7を設けることにより、燃料電池で発生する二酸化炭素の約50%をメタノールに転換することができ、また、このメタノールを再利用することにより原料ガス(メタン)の消費量を低減することができる 10のである。

【0020】(実施例 3) 図3は本発明による他の実施例のブロック図である。図3では図2における電解槽7が発生する水素を一旦水素貯蔵器8に蓄えてから触媒槽6に供給するようにしている。この結果、夜間の様に電力需要が落下したときには電解槽7が発生する水素を水素貯蔵器8に貯蔵し、これを電力需要の高い時期に使用して二酸化炭素放出量をさらに低減し、同時に原料ガス(メタン)の消費量を低減することができる。

【0021】また、燃料電池は定格運転時に最も高い効 20 率が得られるので、電力需要が落下したときでも定格運転を行い、余剰電力を用いて水素を製造して貯蔵し、電力需要が高まった時に備えることができる。このようにすると定格運転を継続できるので制御系を簡略化でき、その信頼性を向上することができる。なお、水素貯蔵器

8には水楽吸蔵合金等を用い、水素の吸着、脱着等を燃料電池の冷却系等を利用して温度コントロールするようにする。制御装置5は電解槽7に供給する電力を外部負荷に応じて制御する。

#### [0022]

【発明の効果】本発明により二酸化炭素の環境への放出量を減少した燃料電池を提供することができる。さらに、二酸化炭素を燃料に変換してリサイクルするので燃料電池の効率を高めることができる。また、改質器の燃料を従来の水素ガスから上記二酸化炭素の変換により生成した燃料に切替るので、システム制御系を簡単化してその信頼性を高めることができる。また、電力需要が落下したときの水素を貯蔵して電力需要が高まった時に備えるので、定格運転を継続することができ、これにより制御系を簡略化して信頼性を向上することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による実施例のブロック図である。

【図2】本発明による他の実施例のブロック図である。

【図3】本発明による他の実施例のプロック図である。

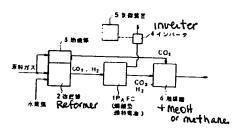
【図4】従来の燃料電池のブロック図である。

#### 【符号の説明】

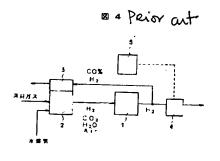
1…PAFC(燐酸型燃料電池)、2…改質器、3…改質器加熱部、4…インバータ、5…制御装置。6…触媒構、7…電解構、8…水素貯蔵器。

[図1]

2]1



[図4]



【図2】

Control

Sunik

(197)

AHDY

REAL

Control

(electrolyte)

(5)

特開平6-295736

[図3]

я з

